

09/707088

PCT/JP99/05727

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

08.11.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

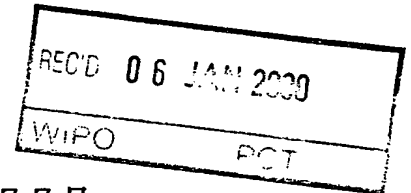
1999年 7月 6日

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第191477号

出 願 人  
Applicant(s):

日新製鋼株式会社  
トヨタ自動車株式会社



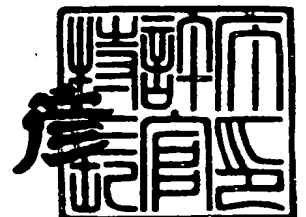
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3085401

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 DNP1083  
 【提出日】 平成11年 7月 6日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 B65D 8/00  
 B65D 25/14

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社 技術研  
 究所 表面処理研究部内

【氏名】 武津 博文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社 技術研  
 究所 表面処理研究部内

【氏名】 山本 雅也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社 技術研  
 究所 表面処理研究部内

【氏名】 和泉 圭二

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内  
 【氏名】 須藤 俊太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000004581

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内三丁目 4 番 1 号

【氏名又は名称】 日新製鋼株式会社

【代表者】 田中 實

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代表者】 和田 明広

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第296570号

【出願日】 平成10年10月19日

【代理人】

【識別番号】 100080713

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町2丁目3番3 グランドメゾン日本橋堀留704号室 進藤特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 進藤 満

【電話番号】 03(3661)6080

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016481

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105126

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料タンク用 A1 系めっき鋼板およびその鋼板による燃料タンクの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に樹脂皮膜を直接形成した A1 系めっき鋼板において、樹脂皮膜をアルカリ可溶型樹脂にしたことを特徴とする燃料タンク用 A1 系めっき鋼板。

【請求項 2】 アルカリ可溶型樹脂が pH 9.0 以上のアルカリ水溶液に可溶のものであることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料タンク用 A1 系めっき鋼板。

【請求項 3】 アルカリ可溶型樹脂が分子中にカルボキシル基を有し、かつ、酸価が 40～90 の樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料タンク用 A1 系めっき鋼板。

【請求項 4】 アルカリ可溶型樹脂が分子中にカルボキシル基を有し、かつ、酸価が 40～90 の樹脂のカルボキシル基水素原子の 1～50% をアルカリ金属で置換したものであることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料タンク用 A1 系めっき鋼板。

【請求項 5】 分子中にカルボキシル基を有し、かつ、酸価が 40～90 の樹脂がウレタン樹脂またはアクリル樹脂であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の燃料タンク用 A1 系めっき鋼板。

【請求項 6】 樹脂皮膜が合成樹脂粉末を 1～25 質量% および/またはシリカ粉末を 1～30 質量% 含有することを特徴とする請求項 1 に記載の燃料タンク用 A1 系めっき鋼板。

【請求項 7】 樹脂皮膜が 0.2～5.0  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料タンク用 A1 系めっき鋼板。

【請求項 8】 表面にアルカリ可溶型樹脂皮膜の形成された A1 系めっき鋼板をプレス加工して、燃料タンク部材のアッパータンクとロアータンクとに成形した後、両燃料タンク部材をアルカリ液で洗浄して、樹脂皮膜を溶解除去し、その後、両者を接合して、外面を塗装することを特徴とする燃料タンクの製造

方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、燃料タンク部材へのプレス加工時の耐カジリ性および貯蔵燃料に対する耐食性に優れた燃料タンク用 Al 系めっき鋼板およびその鋼板による燃料タンクの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

自動車などの燃料タンク 1 は、鋼板をプレス加工して、図 2 に示すようなタンクの上半分部材であるアッパータンク 2 と下半分部材であるロアータンク 3 とを別々に製造した後、それらをアルカリ水溶液で洗浄して、タンク状に合わせ、シーム溶接やスポット溶接のような抵抗溶接で接合し、最後に外面全体を防食塗装する方法で製造されている。ここで、アッパータンク 2 とロアータンク 3 とは、口径、形状が概略同一のシンク部 4 の全周にフランジ部 5 が設けられたもので、両者の接合はフランジ部 5 を重ね合わせて、そのフランジ部 5 同士を溶接する方法で行われている。このため、燃料タンク材としては、プレス加工性、抵抗溶接性、塗装後耐食性を必要とする。また、自動車に装着中に燃料によりタンク内面が腐食されると、腐食生成物により燃料循環システムのフィルターに目詰まりが生じたりし、著しい場合には穴あきが発生したりするので、材質的には耐食性に優れたものでなければならない。このような特性を備えた燃料タンク材としては溶融 Pb-Sn 合金めっき鋼板（特公昭 57-6133 号公報）や亜鉛めっき鋼板（特公昭 53-19981 号公報）があり、従来より燃料タンクの製造に広く使用されている。

【0003】

しかし、溶融 Pb-Sn 合金めっき鋼板は、燃料がガソリン単味であれば、優れた耐食性を発揮するが、燃料がメタノールやエタノールのようなアルコール燃料あるいはこれとガソリンの混合燃料であると、アルコールにより腐食されてしまう。また、溶融亜鉛めっき鋼板の場合は燃料に粗悪ガソリンを使用して、長期

間高温多湿環境に放置したりすると、ガソリンの酸化劣化により腐食性の強い蟻酸や酢酸が生じて、白錆を発生させてしまう。

## 【0004】

そこで、このような問題のない燃料タンク材として、AlまたはAl-Si系合金めっきを施したAl系めっき鋼板（特公平4-68399号公報）またはこの鋼板の表面に金属粉末を添加した有機樹脂塗膜を形成した防錆塗装鋼板が提案されている（特開平6-306637号公報、同9-53166号公報）。前者のAl系めっき鋼板はめっき層表面に耐食性の優れた酸化皮膜が形成されているのを利用して有機酸に対する耐食性を高め、後者の防錆塗装鋼板は有機樹脂塗膜でガソリンに対する耐食性を高め、また、その塗膜に金属粉末を添加することにより通電性を塗膜に付与して、抵抗溶接でアッパータンク2とロアータンク3と接合できるようにしたものである。しかし、Al系めっき鋼板はプレス加工時のめっき層耐カジリ性が不十分であるため、プレス加工によりアッパータンク2やロアータンク3を製造する際、鋼素地の露出部分が生じて、ガソリンが有機酸を含有する劣化ガソリンの場合、内面が腐食することがある。また、外面の塗装面も塗膜下腐食が進行して、塗装による防錆効果が十分発揮されない場合がある。また、後者の防錆塗装鋼板にしても、潤滑性が劣るため、プレス加工でタンク部材を製造する場合、材料が破断したりすることもある。

## 【0005】

かかる問題に対する対策として、防錆塗装鋼板の場合は、表面に潤滑性、耐食性、加工性に優れた有機樹脂の潤滑皮膜を形成して、プレス加工時の滑り込み性を付与する方法が提案されている（特開平6-306637号公報、同9-53166号公報）。しかし、潤滑皮膜を形成した防錆塗装鋼板を前記通常の工程で燃料タンクに加工すると、有機樹脂塗膜や潤滑皮膜が抵抗溶接時に熱分解を起こして、不快な臭気や煙を多量に発生させるため、作業環境を悪化させる。なお、上記公報には潤滑皮膜をアルカリ可溶型にして、アッパータンク2とロアータンク3とを溶接する前に溶解脱膜することも提案されているが、有機樹脂塗膜が残存するため、不快な臭気や煙の発生をなくすることは困難である。このため、アッパータンク2とロアータンク3は溶接するフランジ部4の有機樹脂塗膜を接合

前に除去する必要があるが、除去は剥離剤の塗布などのような化学的方法や研磨のような機械的方法によらなければならないため、時間と労力を要するという問題があった。また、潤滑皮膜を形成する代わりに、有機樹脂皮膜中にポリオレフィン樹脂やフッ素樹脂などの合成樹脂粉末を添加して、潤滑性を向上させることも考えられるが、合成樹脂粉末を添加すると、外面に施す防食塗装の密着性が低下するため、使用中に塗膜剥離を起こし、耐久性が低下することもある。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、表面に樹脂皮膜を形成したA1系めっき鋼板において、これらの問題を解決した燃料タンク用のものと、その鋼板による燃料タンクの製造方法を提供するものである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の燃料タンク用A1系めっき鋼板は、表面に樹脂皮膜を直接形成したA1系めっき鋼板において、樹脂皮膜をアルカリ可溶型樹脂にしたことを特徴とするものである。また、燃料タンクの製造方法は表面にアルカリ可溶型樹脂皮膜の形成されたA1系めっき鋼板をプレス加工して、燃料タンク部材のアッパータンクとロアータンクとに成形した後、両燃料タンク部材をアルカリ液で洗浄して、樹脂皮膜を溶解除去し、その後、両者を接合して、外面を塗装することを特徴とするものである。

## 【0008】

燃料タンク用A1系めっき鋼板のアルカリ可溶型樹脂は、pH9.0以上のアルカリ水溶液に可溶で、分子中にカルボキシル基を有し、かつ、酸価が40～90のものが好ましい。とくに、カルボキシル基水素原子の1～50%をアルカリ金属で置換したものにすると、pH9.0のアルカリ水溶液で1分以内に溶解除去できる。このような樹脂として、密着性、加工性に優れたウレタン樹脂またはアクリル樹脂を使用すると、プレス加工の際の樹脂皮膜剥離を防止できる。さらに、樹脂皮膜は潤滑性を向上させるため、合成樹脂粉末を1～25質量%および/またはシリカ粉末を1～30質量%含有してもよく、皮膜厚は0.2～5.0 $\mu$

mにするのが好ましい。

【0009】

【作用】

従来、表面に樹脂皮膜を形成したA1系めっき鋼板で燃料タンクを製造する場合、樹脂皮膜は潤滑性、耐食性、加工性に優れたものにして、燃料タンクに加工後も樹脂皮膜が耐食性や防食塗装との密着性を発揮するようにしていたが、本発明者らは発想を変えて、樹脂皮膜をプレス加工までの保護皮膜にすれば、抵抗溶接の際、保護皮膜は存在しないので、熱分解による不快な臭気や煙は発生せず、また、保護皮膜中に防食塗装との密着性に悪影響を与える合成樹脂粉末を添加してあっても、合成樹脂粉末は保護皮膜とともに除去されるので、燃料タンクの耐久性を低下させることはない。しかし、樹脂皮膜はしごきによりA1系めっき鋼板に密着してしまうため、プレス加工後に樹脂皮膜を剥離するのは極めて困難を伴う。そこで、本発明者らは自動車用燃料タンク材の場合、通常、プレス加工後、溶接前にアルカリ洗浄を施す点に着目して、樹脂皮膜をアルカリ可溶型樹脂にして、その樹脂皮膜をA1系めっき鋼板の表面に直接形成することにより、プレス加工後に剥離作業をしなくとも、アルカリ洗浄で溶解除去されるようにしたのである。

【0010】

このアルカリ洗浄による樹脂皮膜の溶解性は、図1に示すように、水溶液のpHの影響を大きく受け、溶解時間が変動する。従来の自動車部材のアルカリ洗浄では、洗浄時間は5分以内であるので、樹脂皮膜のアルカリ溶解性はpH9.0以上の水溶液で5分以内に完了するようにする必要がある。樹脂皮膜をアルカリ溶液で溶解除去できるようにするには、皮膜の樹脂分子中に遊離カルボキシル基を導入して、耐水性を弱めればよいのであるが、遊離カルボキシル基を導入した場合、酸価が40未満であると、pH9.0以上の水溶液で樹脂皮膜を5分以内に溶解除去できず、90を超えると、造膜性が低下して、耐カジリ性が低下する。このため、カルボキシル基は酸価が40～90になるように導入する。なお、酸価とは樹脂1g中に含まれる酸分（酸基）を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数をいう。



## 【0011】

ところで、近年、アルカリ洗浄作業では、作業の安全性の観点から洗浄液の低pH化が図られ、また、洗浄時間も生産性向上のため、短時間化が検討され、pH9.0のアルカリ溶液で1分以内に完了するように目標が設定されている。このため、樹脂皮膜もpH9.0のアルカリ溶液で1分以内に溶解するようにする必要があるが、樹脂は分子中に遊離カルボキシル基を酸価が40～90になるように導入しただけではpH9.0のアルカリ溶液で溶解するのに通常3～5分要する。そこで、樹脂皮膜を変更せずに洗浄時間を短縮するにはやむなく洗浄液のpHを上昇させる方法を採用し、洗浄時間を1.5～2.0分にするには洗浄液pHを10に上昇させ、1分程度にするにはpHを11以上にしていた。

## 【0012】

そこで、本発明者らは低pHアルカリ溶液で溶解時間を短くする方法を検討したところ、樹脂皮膜の樹脂分子中に導入した遊離カルボキシル基の水素原子をアルカリ金属で一部置換すれば、pH9.0のアルカリ溶液で1分以内に溶解除去できることを見いだしたのである。この遊離カルボキシル基水素原子のアルカリ金属の置換量は全遊離カルボキシル基の1～50%にする。全遊離カルボキシル基のアルカリ金属置換比率が1%未満であると、樹脂の溶解時間がアルカリ金属で未置換の遊離基の場合と比べてあまり短くならず、pH9.0のアルカリ溶液で1分以内に溶解除去できない。一方、50%を超えると、樹脂の吸湿性が著しく高くなるため、A1系めっき鋼板に塗装して、コイルで保管した場合、樹脂皮膜にブロッキングが生じてしまう。

## 【0013】

一部の遊離カルボキシル基の水素原子をアルカリ金属で置換する樹脂としては酸価が40～90になるように遊離カルボキシル基を導入したものを使用する。酸価が40未満であると、水素原子をアルカリ金属で置換しても、pH9.0のアルカリ溶液で1分以内に溶解除去できず、90を超えると、耐カジリ性が低下する。

## 【0014】

アルカリ可溶型樹脂としては、プレス加工の際の剥離を防止するため、密着性

、加工性に優れたウレタン樹脂またはアクリル樹脂を用いて、酸価が40～90になるように分子中に遊離カルボキシル基を導入するか、さらには、遊離カルボキシル基の水素原子をアルカリ金属で一部置換するのが好ましい。アクリル樹脂は合成原料にカルボキシル基を有するものが使用できるので、その遊離カルボキシル基の導入は容易であるが、ウレタン樹脂のように合成原料にカルボキシル基を有するものを使用しない場合のカルボキシル基導入はカルボキシル基含有親水性化合物をジイソシアネートと反応させることにより行えばよい。ウレタン樹脂やアクリル樹脂の合成方法は、特に制限がなく、本発明の効果を損なわない限り公知慣用の方法でよい。また、形態についても、特に制限はないものの、塗装作業の観点からは有機溶剤可溶性、水分散性、水溶性のものが好ましく、作業環境の観点からは水分散性、水溶性のものがより好ましい。樹脂には造膜性改善のために例えばアルキレングリコール誘導体、あるいは脂肪族ジカルボン酸のジアルキルエステル、N-メチル-2-ピロリドン等のような造膜助剤を含有させてもよい。

## 【0015】

樹脂皮膜は、厚みが0.2  $\mu\text{m}$ 未満であると、耐カジリ性が不充分であり、5  $\mu\text{m}$ を超えると、アルカリ脱脂での樹脂皮膜溶解に時間を要するので、厚みは0.2～5  $\mu\text{m}$ にする。

## 【0016】

樹脂皮膜形成用の樹脂組成物には、アルカリ可溶型樹脂と相溶しない合成樹脂粉末を、その一部が樹脂皮膜より突出するように添加すると、加工の厳しい部材へも無塗油でプレス加工できる。しかし、合成樹脂粉末の添加量が樹脂組成物の1質量%未満であると、潤滑性が充分でなく、25質量%を超えると、処理液中への安定な分散が困難になり、ゲル化してしまう。このため、樹脂組成物への添加量は1～25質量%、好ましくは3～20質量%にする。

## 【0017】

合成樹脂粉末の種類としては、特に限定はないが、フッ素樹脂、あるいはポリエチレンやポリプロピレン等のようなポリオレフィン樹脂、ABSやポリスチレン等のスチレン系樹脂、塩化ビニル樹脂や塩化ビニリデン樹脂等のようなハロゲ

ン化樹脂が挙げられる。また、これらの樹脂は1種または2種以上の混合物として使用してもよい。さらに、合成樹脂粉末の形態にも特に制限はなく、所定の粒子径に機械粉碎したもの、化学的あるいは機械的に媒体中に分散懸濁液にしたものでもよい。

#### 【0018】

樹脂組成物には、シリカ粉末を添加すると、樹脂皮膜の耐熱性が向上し、金型温度を200℃にもする温間プレス加工でも、樹脂皮膜には損傷が認められず、耐カジリ性は向上する。しかし、シリカ粉末の添加量が樹脂組成物の1質量%未満であると、耐カジリ性の向上効果が不十分で、30質量%を超えると、処理液中の安定性が低下するので、樹脂組成物への添加量は1～30質量%にする。このシリカ粉末は前記合成樹脂粉末と同時に添加してもよい。

#### 【0019】

基材のAl系めっき鋼板としては、純Alめっき鋼板、Al合金めっき鋼板のいずれでもよい。後者のめっき合金としては、Al-(3～13%)Si合金、Al-Zn合金、Al-Zn-Si合金、Al-Mg合金、Al-Mn合金などが挙げられる。Al系めっき鋼板の製造法としては、溶融めっき法、蒸着めっき法、溶融塩めっき法などがあるが、純Alめっき鋼板を溶融めっき法で製造すると、めっき界面に延性の乏しいFe-Al合金層が厚く形成されるため、純Alめっき鋼板は蒸着めっき法または溶融塩めっき法で製造したものを好ましい。一方、Al合金めっき鋼板の場合は溶融めっき法で安価に製造できるので、溶融めっき法で製造したものを好ましい。

#### 【0020】

Al系めっき鋼板は、アルカリ洗浄で樹脂皮膜を溶解除去した後の耐食性を高めるため、アルカリ洗浄後表面にクロメート皮膜を形成しておくのが好ましい。このクロメート皮膜の形成は公知の反応型、塗布型、電解型のいずれのクロメート処理法によってもよいが、耐食性や塗膜密着性を高めるため、必要に応じてリン酸、無機ゾルを添加してもよい。Cr付着量は金属Cr換算で5～100mg/m<sup>2</sup>にするのが好ましい。5mg/m<sup>2</sup>未満では耐食性が不十分であり、100mg/m<sup>2</sup>超では溶接性が急激に低下する。

## 【0021】

A1系めっき鋼板の表面への樹脂皮膜形成方法は、特に制限はなく、例えば、カルボキシル基含有ウレタン樹脂の処理液またはそれに合成樹脂粉末および／またはシリカ粉末を添加して、刷毛、ロールコーター、バーコーター、フローコーター、シャワーリング、スプレー、静電霧化のような塗装方法から経済性と生産性を考慮して塗装方法を選択し、鋼板に均一皮膜が得られるように塗装した後、常温乾燥、加熱強制乾燥等で乾燥すればよい。

## 【0022】

本発明の鋼板による燃料タンクの製造は、従来のように、鋼板を切断して、プレス加工により燃料タンク部材を製造した後、その部材をシーム溶接やスポット溶接で接合して、外面を防食塗装する工程で製造するのであるが、プレス加工後、溶接前にアルカリ洗浄を施し、樹脂皮膜を除去してしまう。なお、アッパータンクとロアータンク以外に、タンク内部に小型のサブタンクや配管用パイプ等を接合することがあるが、本発明はこのような場合も包含する。

## 【0023】

## 【実施例】

## 実施例 1

2,2-ジメチロールプロピオン酸、ヘキサメチレンジイソシアネート、アジピン酸、1,4-ブチレングリコール、エチレングリコール系ポリエステルポリオールの各成分を変化させて、反応させることにより酸価の異なるカルボキシル基含有ウレタン樹脂のエマルジョン処理液をまず準備した。そして、その一部にはシリカ粉末および／または合成樹脂粉末（ポリエチレン樹脂粉末とフッ素樹脂粉末の混合物）を添加した。次に、これらの処理液をCr付着量が $20\text{ mg/m}^2$ のクロメート処理溶融Al-9%Si合金めっき鋼板（めっき付着量片面 $30\text{ g/m}^2$ 、板厚 $0.8\text{ mm}$ ）の表面にバーコーターで直接塗布して、オーブンで乾燥し、厚さの異なる樹脂皮膜を形成した。表1に得られた樹脂皮膜被覆A1系めっき鋼板の樹脂皮膜組成と皮膜厚みを示す。また、表2にこの鋼板について下記の特性を調査した結果を示す。

## 【0024】

### (1) 樹脂皮膜の溶解性試験 A

試験片を NaOH 溶液 (pH ; 11、液温 ; 40℃) に浸漬して、皮膜を溶解除去できるまでに要する時間が 1 分未満のものを記号◎、1 分以上、2 分未満のものを記号○、2 分以上、5 分未満のものを記号△、5 分以上のものを記号×で評価した。

### (2) 耐カジリ性試験

円板試験片 (94 mm φ) に対して円筒絞り加工試験 (金型温度 ; 20℃、100℃、ポンチ径 ; 40 mm φ、絞り比 ; 2.35、しわ押さえ力 ;  $1.5 \times 10^4$  N) を実施し、試験部の皮膜残存率が 80 % 以上のものを記号◎、60 ~ 80 % 未満のものを記号○、40 ~ 60 % 未満のものを記号△、40 % 未満のものを記号×で評価した。

### (3) 加工性試験

円板試験片 (94 mm φ) を用いて、円筒絞り加工試験 (金型温度 ; 100℃、ポンチ径 ; 40 mm φ、絞り比 ; 2.60、しわ押さえ力 ;  $2.5 \times 10^4$  N) を行い、加工前の試験片径を  $L_1$ 、加工後の試験片平均径を  $L_2$  とした場合の  $L_2 / L_1$  が 0.80 未満のものを記号◎、0.80 ~ 0.86 未満のものを記号○、0.86 ~ 0.90 未満のものを記号△、0.90 以上のものを記号×で評価した。

【0025】

### (4) 内面耐食性試験

試験片に円筒絞り加工 (絞り比 ; 2.1、ブランク径 ; 84 mm φ、金型温度 ; 100℃) を施した後、pH ; 11、液温 ; 40℃ のアルカリ水溶液を 5 分間スプレーして、洗浄した。そして、洗浄後、下記 A ~ C の試験液に浸漬して、1 週間ごとに試験液を取り替えながら 10 週間浸漬し続け、その後、溶出減量を測定して、溶出減量が  $0.3 \text{ g/m}^2$  未満 (試験液 C の場合は  $0.15 \text{ g/m}^2$  未満) のものを記号◎で、 $0.3 \text{ g/m}^2$  以上、 $0.5 \text{ g/m}^2$  未満 (試験液 C の場合は  $0.15 \text{ g/m}^2$  以上、 $0.25 \text{ g/m}^2$  未満) のものを記号○で、 $0.5 \text{ g/m}^2$  以上 (試験液 C の場合は  $0.25 \text{ g/m}^2$  以上) のものを記号×で評価した。

#### 試験液 A

ガソリン 50 % と水 (蟻酸 350 ppm 含有) 50 % の混合液

試験液 B

メタノール（蟻酸 350 ppm 含有）85%とガソリン 15%の混合液

試験液 C

ガソリン 50%と水（ $\text{Cl}^-$  50 ppm 含有）50%混合液

（5）塗装後耐食性試験

前記（4）と同様の円筒絞り加工を施した試験材にスプレー方式で塗膜厚 20  $\mu\text{m}$ の黒色アミノアルキッド樹脂塗料を塗装した。この試験材を J I S Z 2 3 7 1 に準拠した塩水噴霧試験を 1000 時間実施し、試験後の錆発生率が 0%のものを記号◎で、10%未満のものを記号○で、10%以上、50%未満のものを記号△で、50%以上のものを記号×で評価した。

【0026】

【表 1】

区分	No	ウレタン 樹脂の酸 価	シリカ粉末 の添加量 (質量%)	合成樹脂粉末 の添加量 (質量%)	皮膜厚 ( $\mu\text{m}$ )
実 施 例	1	40	5	10	1.0
	2	90	10	8	1.2
	3	75	1	12	0.8
	4	80	30	10	1.5
	5	70	15	1	2.0
	6	73	20	25	0.9
	7	80	10	8	0.2
	8	60	10	8	5.0
	9	70	—	10	1.2
	10	70	12	—	1.2
	11	75	—	—	1.0
	12	60	5	10	0.1
	13	70	5	10	7.0
	14	120	10	10	1.2
	15	60	40	10	0.9
	16	60	20	35	0.8
比 較 例	1	10	10	10	1.0
	2	20	10	10	1.0
	3	樹脂皮膜なし（クロメート皮膜のまま）			

【0027】

【表 2】

区分	No	樹脂皮膜 の溶解性	耐カジリ性		加工性	内面耐食性			塗装後 耐食性
			金型温度(℃)			試験 液A	試験 液B	試験 液C	
			20	100					
実施例	1	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	4	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	5	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	6	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	8	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	9	◎	◎	△	◎	○	○	○	○
	10	◎	○	○	△	○	○	○	○
	11	◎	△	△	△	△	△	△	△
	12	◎	○	△	△	○	○	○	○
	13	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	14	◎	○	△	△	△	△	△	○
	15	◎	△	△	△	△	△	△	△
	16	◎	△	△	△	△	△	△	△
比較例	1	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
	2	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
	3	—	×	×	×	×	×	×	×

【0028】

## 実施例 2

メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸の各成分を変化させて、反応させることにより酸価の異なるカルボキシル基含有アクリル樹脂のエマルジョン処理液をまず準備した。そして、その一部にはシリカ粉



末および／または合成樹脂粉末（ポリエチレン樹脂粉末とフッ素樹脂粉末の混合物）を添加した。次に、これらの処理液をCr付着量が $16\text{ mg/m}^2$ のクロメート処理溶融Al-9%Si合金めっき鋼板（めっき付着量片面 $40\text{ g/m}^2$ 、板厚 $0.9\text{ mm}$ ）の表面にバーコーターで塗布して、オーブンで乾燥し、厚さの異なる樹脂皮膜を形成した。表3に得られた樹脂皮膜被覆Al系めっき鋼板の樹脂皮膜組成と皮膜厚みを示す。また、表4にこの鋼板について実施例1と同じ特性を調査した結果を示す。

【0029】

【表 3】

区 分	No	アクリル 樹脂の酸 価	シリカ粉末 の添加量 (質量%)	合成樹脂粉末 の添加量 (質量%)	皮膜厚 ( $\mu\text{m}$ )
実 施 例	21	40	20	10	0.8
	22	90	15	8	1.2
	23	70	1	15	1.0
	24	70	10	1	1.0
	25	75	30	10	2.0
	26	80	10	25	1.5
	27	60	10	10	0.2
	28	85	20	9	5.0
	29	70	—	10	1.0
	30	75	20	—	1.0
	31	75	—	—	1.0
	32	80	10	10	0.1
	33	80	10	10	8.0
	34	130	10	10	1.0
	35	70	50	10	1.0
	36	78	15	40	1.0
比 較 例	11	10	10	10	1.2

【0030】

【表 4】

区分	No	樹脂皮膜 の溶解性	耐カジリ性		加工性	内面耐食性			塗装後 耐食性
			金型温度(℃)			試験 液A	試験 液B	試験 液C	
			20	100					
実施例	21	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	24	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	25	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	26	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	27	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	28	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	29	◎	◎	△	◎	○	○	○	○
	30	◎	○	○	△	○	○	○	○
	31	◎	△	△	△	△	△	△	△
	32	◎	△	△	△	△	△	△	△
	33	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	34	◎	△	△	△	△	△	△	○
	35	◎	△	△	△	△	△	△	△
	36	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例	11	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△

(注) 実施例 36 は処理液ゲル化のため均一に塗布できず、評価できなかった。

【0031】

### 実施例 3

実施例 1 において、酸価の異なるカルボキシル基含有ウレタン樹脂のエマルジョン処理液に NaOH または KOH を添加し、その後シリカ粉末および／または

合成樹脂粉末（ポリエチレン樹脂粉末とフッ素樹脂粉末の混合物）を添加した。  
表5に得られた樹脂皮膜被覆A1系めっき鋼板の樹脂皮膜組成と皮膜厚みを示す。  
また、表6にこの鋼板について下記の特性を調査した結果を示す。

## 【0032】

## (6) 処理液の安定性試験

処理液をガラス容器中に密封して、40℃の雰囲気中に放置し、処理液に増粘やゲル化が認められる日数を観察した。そして、20日間放置しても増粘やゲル化の認められないものを記号◎、10日間まで増粘やゲル化の認められないものを記号○、10日間経過前に増粘やゲル化の認められたものを記号×で評価した。

## (7) 樹脂皮膜の溶解性試験B

試験片を液温40℃のNaOH溶液（pH；9.0、pH；10.0、pH；11.0）に浸漬して、皮膜を溶解除去できるまでに要する時間が0.5分未満のものを記号◎、0.5分以上、1分未満のものを記号○、1分以上、3分未満のものを記号△、3分以上のものを記号×で評価した。

## 【0033】

## (8) 耐ブロッキング性試験

樹脂皮膜面同士が合わさるように試験片を重ねて、温度40℃、湿度90%、加圧力1200N/cm<sup>2</sup>の状態に24時間放置した後、試験片が自然に離れたものを記号◎、試験片を強制的に引き剥がし、樹脂皮膜に剥離が認められたものを記号○、一部に剥離が認められたものを記号△、全面にブロッキングによる皮膜剥離が認められたものを記号×で評価した。

## (9) 耐カジリ性試験

実施例1の耐カジリ性試験と同一要領で行い、同一基準で評価した。

## (10) 内面耐食性試験

実施例1の内面耐食性試験において、アルカリ水溶液として、pH；10、液温；40℃のものを使用して、1分間スプレーした以外は同一要領で行い、同一基準で評価した。

## (11) 塗装後耐食性試験

実施例 1 の塗装後耐食性試験と同一要領で行い、同一基準で評価した。

【0034】

【表 5】

区 分	No	ウレタン樹脂			シリカ粉末 添加量 (質量%)	合成樹脂粉末 の添加量 (質量%)	皮膜厚 (μm)
		酸 価	カルボキシ基当量				
			種類	濃度(%)			
実 施 例	41	40	Na	40	10	10	0.2
	42	52	Na	30	1	8	2.0
	43	61	Na	28	20	1	2.5
	44	65	K	50	5	20	1.5
	45	68	K	30	15	7	1.0
	46	68	K	27	10	15	2.5
	47	72	K	24	—	—	3.0
	48	70	K	28	10	5	0.5
	49	70	Na	18	15	3	1.0
	50	76	K	20	30	10	2.0
	51	76	Na	1	5	7	0.8
	52	72	Na	10	—	20	1.2
	53	72	Na	10	12	—	2.0
	54	80	K	15	8	25	1.5
	55	90	K	10	30	10	5.0
	56	90	K	3	25	5	4.0
	57	90	Na	0.1	15	3	2.5
	58	20	K	50	10	5	2.0
	59	75	K	70	15	5	1.0
	60	50	—	—	10	5	1.0

【0035】

【表 6】

区分	No	処理液安定性	樹脂皮膜溶解性			耐プロッキング性	耐カジリ性		内面耐食性			塗装後耐食性
			NaOHのpH				鋳造(℃)		濃A	濃B	濃C	
			9	10	11		20	100				
実施例	41	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	42	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	43	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	44	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	45	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	46	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	47	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△
	48	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	49	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	50	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	51	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	52	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	○	○
	53	○	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△
	54	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	55	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	56	○	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△
	57	◎	×	×	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	58	◎	×	×	×	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	59	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	60	◎	×	×	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0036】

#### 実施例 4

実施例 2 で準備した酸価の異なるカルボキシル基含有アクリル樹脂のエマルジョン処理液に NaOH または KOH を添加し、添加後の一部にはシリカ粉末およ

び／または合成樹脂粉末（ポリエチレン樹脂粉末とフッ素樹脂粉末の混合物）を添加した。次に、これらの処理液をCr付着量が $15\text{ mg/m}^2$ のクロメート処理溶融Al-9%Si合金めっき鋼板（板厚0.9mm、めっき付着量片面 $30\text{ g/m}^2$ ）の表面にバーコーターで塗布して、オーブンで乾燥し、厚さの異なる樹脂皮膜を形成した。表7に得られた樹脂皮膜被覆Al系めっき鋼板の樹脂皮膜組成と皮膜厚みを示す。また、表8にこの鋼板について実施例3と同じ特性の調査結果を示す。

【0037】

【表 7】

区分	No	アクリル樹脂			シリカ粉末 添加量 (質量%)	合成樹脂粉末 の添加量 (質量%)	皮膜厚 (μm)
		価	カルボキシル基置換金属				
			種類	置換比率(%)			
実施例	61	40	Na	50	1	10	0.5
	62	50	Na	40	10	5	0.2
	63	60	K	30	—	—	2.0
	64	62	K	33	7	15	2.5
	65	68	K	30	15	8	1.0
	66	70	K	18	10	10	2.5
	67	72	K	24	—	1	0.6
	68	70	K	28	15	5	0.5
	69	70	Na	26	10	2	1.0
	70	74	Na	20	30	10	3.0
例	71	74	Na	1	8	—	0.8
	72	72	Na	10	8	20	2.2
	73	68	Na	2	10	5	2.0
	74	80	K	13	8	25	5.0
	75	90	K	10	30	10	1.5
	76	90	K	3	15	35	3.0
	77	62	Na	0.1	10	5	2.0
	78	20	K	50	10	10	2.0
	79	200	—	—	—	—	2.0

【0038】



【表 8】

区分	No	処理液安定性	樹脂皮膜溶解性			耐ブロッケン性	耐カジリ性		内面耐食性			塗装後耐食性
			NaOHのpH				鋸 鋸(℃)		濃度A	濃度B	濃度C	
			9	10	11		20	100				
実施例	61	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	62	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	63	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△
	64	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	65	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	66	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	67	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△	△	△	△
	68	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	69	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	70	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例	71	◎	○	○	◎	◎	△	△	△	△	△	△
	72	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	73	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	74	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	75	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	76	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	77	◎	×	×	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	78	◎	×	×	×	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	79	○	×	△	○	◎	×	×	×	×	×	△

(注) 実施例 76 は処理液ゲル化のため均一に塗布できず、評価できなかった。

【0039】

#### 実施例 5

実施例 1～4 で製造した樹脂皮膜被覆 A 1 系めっき鋼板の各々に打ち抜きながらプレス加工を施して、アッパータンクとロアータンクとを製造したが、めっき

層のカジリは発生していなかった。その後、各種パイプ類を接合する穴をあけて、パイプ類をスポット溶接もしくはプロジェクト溶接したが、樹脂皮膜の付着した状態で溶接可能であった。そして、パイプ類の溶接後アッパータンクとローアタンクとに pH 10.5、温度 40℃ のアルカリ液をスプレーし、純水で洗浄した後表面の状態を確認したところ、樹脂皮膜は完全に溶解除去されていた。なお、樹脂皮膜の溶解除去の確認は FT-IR 分析により行った。次に、両部材のフランジ部を重ね合わせて、シーム溶接したが、不快臭や煙は発生しなかった。そして、溶接後外面全体を黒色塗装して、内部に劣化ガソリンを入れ、1 カ月間放置したが、腐食は発生していなかった。

【0040】

【発明の効果】

以上のように、本発明の燃料タンク用 Al 系めっき鋼板は、表面に樹脂皮膜を形成してあるので、燃料タンク部材へのプレス加工の際のカジリを防止でき、鋼素地が露出することがなくなる。このため、貯蔵燃料に対する耐食性は向上する。しかも、樹脂皮膜はアルカリ可溶型樹脂であるので、プレス加工後アルカリ水溶液で溶解除去してしまえば、部材の抵抗溶接の際に樹脂皮膜が熱分解して、不快臭や煙を発生することがない。また、アルカリ可溶型樹脂は pH 9.0 以上のアルカリ水溶液で可溶のものにすれば、溶解除去時間を短くできる。さらに、アルカリ可溶型樹脂を分子中にカルボキシル基を酸価が 40～90 になるように導入したものにすると、溶解性、造膜性がよい。とくに、導入カルボキシル基水素原子の 1～50% をアルカリ金属で置換したものにすると、アルカリ水溶液の pH が 9.0 でも 1 分以内に溶解除去できる。また、樹脂皮膜はプレス加工までの保護皮膜で、抵抗溶接前に除去してしまうので、樹脂皮膜中に合成樹脂粉末やシリカ粉末を添加して、耐カジリ性を向上させても、それらの粉末がタンクの防食塗装に悪影響を与えるようなことはない。皮膜厚は 0.2～5.0  $\mu\text{m}$  にすると、耐カジリ性と溶解時間とが調和する。また、燃料タンクの製造工程には部材へのプレス加工後接合前にアルカリ水溶液による洗浄が組み込まれているので、本発明の製造は従来の製造工程と同じであり、工数などの増加によるコスト上昇はない。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

溶融 Al-9%Si 合金めっき鋼板（めっき付着量片面  $30\text{ g/m}^2$ 、板厚  $0.8\text{ mm}$ ）の表面に酸価が 70 のカルボキシル基含有ウレタン樹脂エマルジョンをバーコーターで塗布して、オーブンで乾燥し、厚さ  $1.0\text{ }\mu\text{m}$  の樹脂皮膜を形成した Al 系めっき鋼板の樹脂皮膜溶解時間がアルカリ水溶液の pH と液温により変化する状態を示すグラフである。

## 【図 2】

燃料タンクの断面図である。

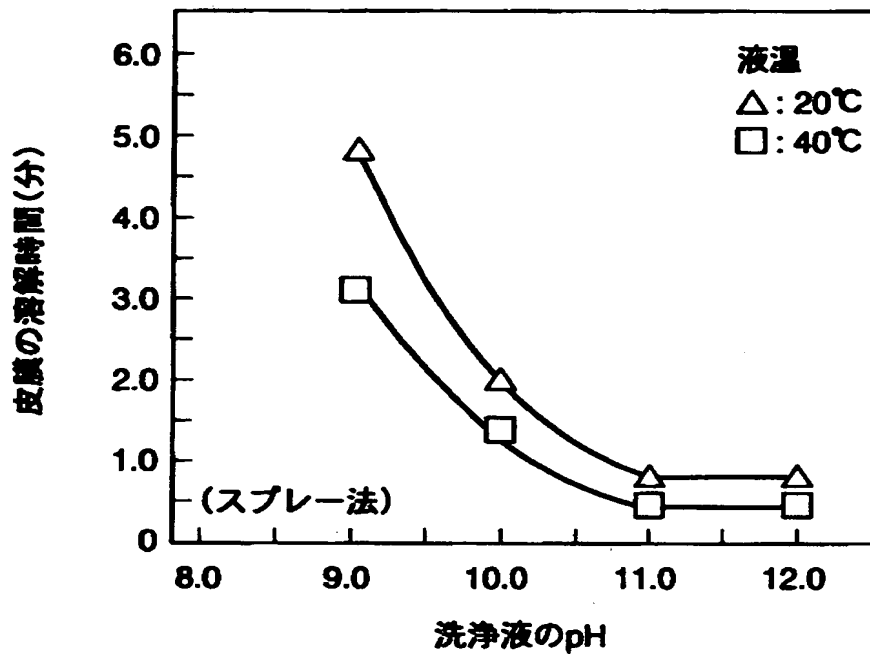
## 【符号の説明】

- 1 燃料タンク
- 2 アップータンク
- 3 ロアータンク
- 4 シンク部
- 5 フランジ部

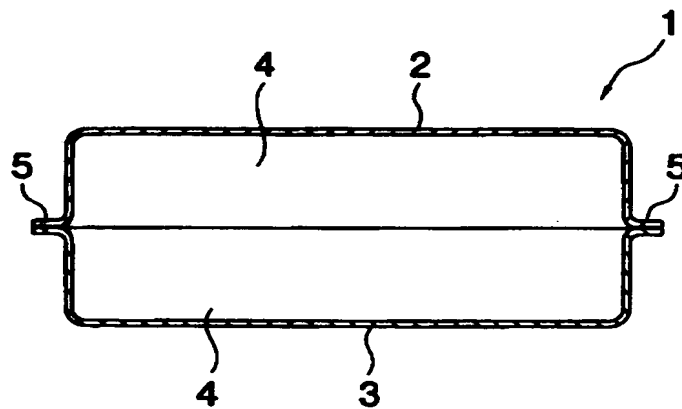
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表面に樹脂皮膜を形成した A1 系めっき鋼板において、燃料タンク部材へのプレス加工時の耐カジリ性および貯蔵燃料に対する耐食性に優れたものおよびその鋼板による燃料タンクの製造方法を提供する。

【解決手段】 樹脂皮膜をアルカリ可溶型樹脂にした。この樹脂は pH 9.0 以上のアルカリ水溶液に可溶で、分子中にカルボキシル基または同時に一部のものの水素原子がアルカリ金属で 1～50% 置換されたものを有し、酸価が 40～90 のウレタン樹脂またはアクリル樹脂が好ましい。樹脂皮膜には合成樹脂粉末を 1～25 質量%、シリカ粉末を 1～30 質量% 添加することが可能で、皮膜厚は 0.2～5.0  $\mu\text{m}$  にするのが好ましい。製造は表面にアルカリ可溶型樹脂皮膜の形成された A1 系めっき鋼板をプレス加工して、燃料タンク部材のアップータンクとロアータンクとに成形した後、両燃料タンク部材をアルカリ液で洗浄して、樹脂皮膜を溶解除去し、その後、両者を接合して、外面を塗装する工程で行う。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004581]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
氏 名	日新製鋼株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社

***This Page Blank (uspto)***